

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-44535

(P2000-44535A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 7 C 381/12		C 0 7 C 381/12	
309/06		309/06	
// G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
7/029		7/029	

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平11-234035	(71)出願人	598079514
(62)分割の表示	特願平10-266991の分割		コレア クムホ ペトロケミカル シーオ ー エルティーディー
(22)出願日	平成10年9月21日(1998.9.21)		大韓民国、ソウル、チョンノグ、ソーリ ンードン、70
(31)優先権主張番号	9 8 - 2 8 8 3 3	(72)発明者	バク ジョヒェオン
(32)優先日	平成10年7月16日(1998.7.16)		大韓民国、テージョンーシ、ユサング、 シンスノードン、ダーリム デュレ アバ ート #101-1007
(33)優先権主張国	韓国 (K R)	(74)代理人	100095555
			弁理士 池内 寛幸 (外3名)

最終頁に続く

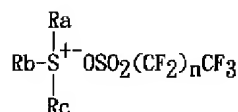
(54)【発明の名称】 スルホニウム塩及びこれを用いたフォトレジスト用添加剤

(57)【要約】

【課題】ポリマ重合時、光酸開始剤又はラジカル剤及び有機化合物の保護基を離脱させる光酸発生剤、特に半導体材料に用いられる化学増幅形フォトレジストにおいて、光酸発生剤として有用である新規なスルホニウム塩及びこれを用いたフォトレジスト用添加剤を提供する。

【解決手段】グリニャール試薬を用いずに無水パーフルオロアルカンスルホン酸(perfluoroalkanesulfonec anhydride)を用いて1段階反応としてスルホキシド(sulfoxide)化合物と芳香族化合物を反応させることにより、下記一般式(化1、ただしRa、Rb及びRcはそれぞれ独立的にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、芳香族基又はベンジル基で、nは0~20の整数である)で表示されるスルホニウム塩を得る。

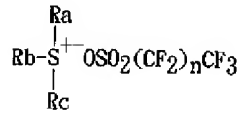
【化1】



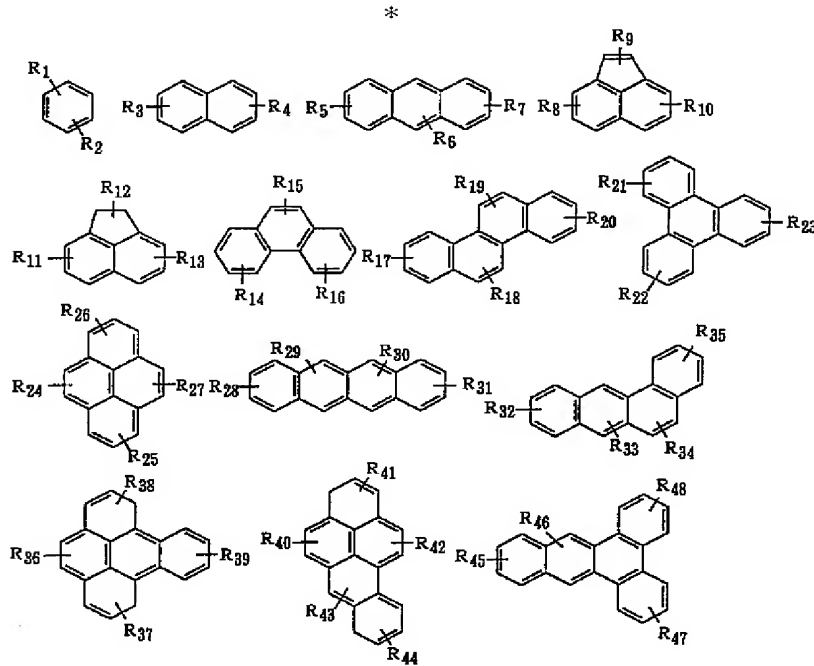
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（化1）で表示されるスルホニウム塩。

【化1】



*（ただし、Ra、Rb及びRcはそれぞれ独立的にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリール基、下記式（化2）、
【化2】



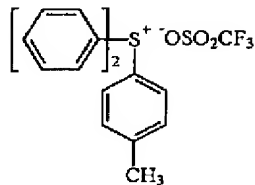
又はベンジル基で、

R1～R48は独立的に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アリール基、ベンジル基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、エステル基、アルデヒド基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、フェノキシ基、チオフェノキシ基又はニトリル基で、

nは0～20の整数である。）

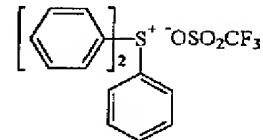
【請求項2】 スルホニウム塩が、下記式（化3～24）で示される群から選択される少なくとも一つの化合物である請求項1に記載のスルホニウム塩。

【化3】

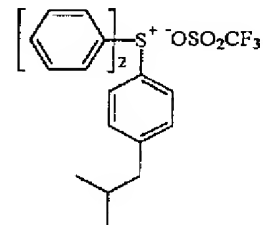


【化4】

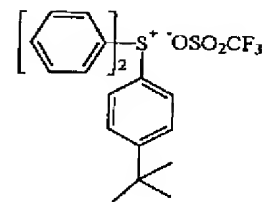
※



【化5】

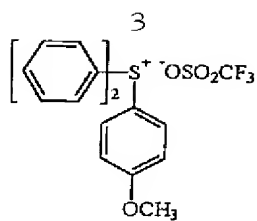


【化6】

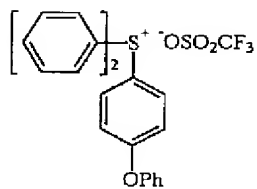


【化7】

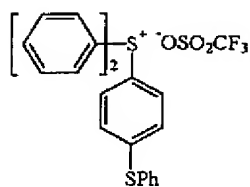
※



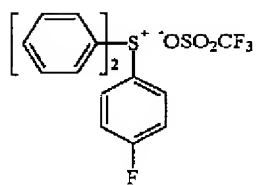
【化8】



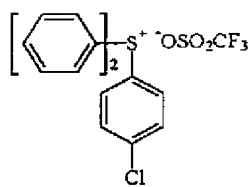
【化9】



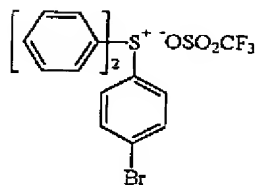
【化10】



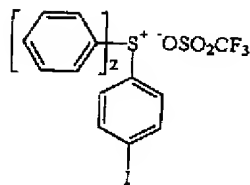
【化11】



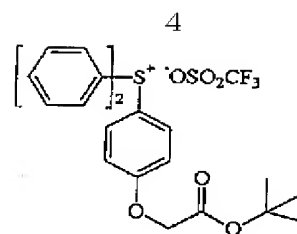
【化12】



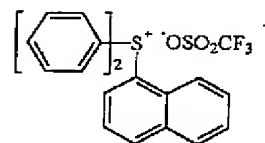
【化13】



【化14】

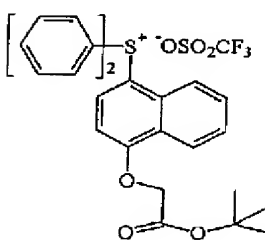


【化15】



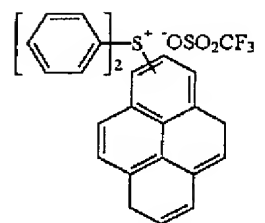
10

【化16】

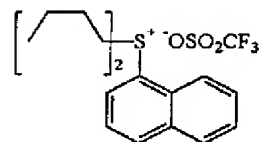


20

【化17】

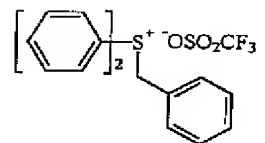


【化18】



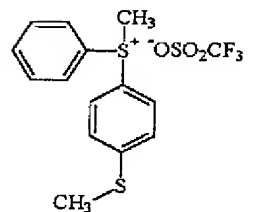
30

【化19】

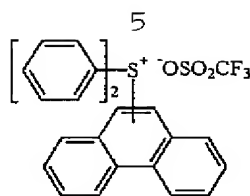


40

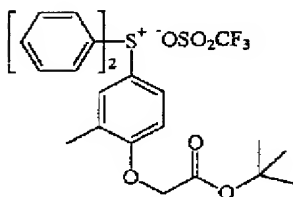
【化20】



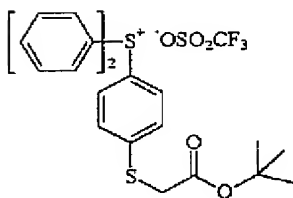
【化21】



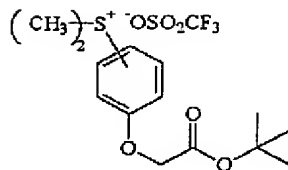
【化22】



【化23】



【化24】



【請求項3】 請求項1または2に記載のスルホニウム塩が、フォトレジスト組成物のポリマ重合時の光酸開始剤(photoacid initiator)、ラジカル光開始剤(radical photoinitiator)、または有機化合物の保護基を離脱させる光酸発生剤(photoacid generator)であることを特徴とするフォトレジスト用添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスルホニウム塩及びこれを用いたフォトレジスト用添加剤に関し、詳しくはポリマ重合時に光酸開始剤又はラジカル光開始剤、及び有機化合物の保護基を離脱させる光酸発生剤として有用である特定のスルホニウム塩及びこれを用いたフォトレジスト用添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、スルホニウム塩はポリマ重合において光酸開始剤(photoacid initiator)又はラジカル

光開始剤(radical photoinitiator)として用いられるか、有機化合物の保護基を離脱させる光酸発生剤(photoacid generator)として用いられる。そして、最近、半導体材料として用いられる化学増幅形フォトレジストにおいて光酸発生剤として脚光を浴びている。

【0003】このような役割をするスルホニウム塩を製造する従来の方法は、グリニャール(Grignard)試薬を用いて2段階反応で合成する方法が知られている(J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 6004-6015)。このような2段階反応では多層グリニャール試薬を用いなければならないという短所があり、従って、収率が低くなって商業的生産に適用することが難しいという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような問題点を補完するために、トリフルオロメタンスルホン酸トリアルキルシリル(trialkylsilyl triflate)を用いて1段階反応にてスルホニウム塩を合成する方法に対する研究もあったが(J. Org. Chem., 1988, 53, 5571-5573)、このような方法も低い収率に関する問題を解決していない。

【0005】本発明は、前記従来の問題を解決するため、新規スルホニウム塩を提供することを目的とする。

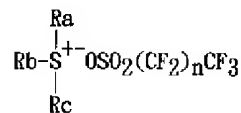
【0006】本発明の他の目的は、グリニャール試薬を用いずに無水パーフルオロアルカンスルホン酸を用い、スルホキシド化合物と芳香族化合物を反応させて1段階反応を通じて従来の方法では製造できない新しいスルホニウム塩を高い収率で得られ、さらに従来のスルホニウム塩をも高収率で製造し得るスルホニウム塩の製造方法を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明のスルホニウム塩は、下記式(化25)で示されることを特徴とする。

【0008】

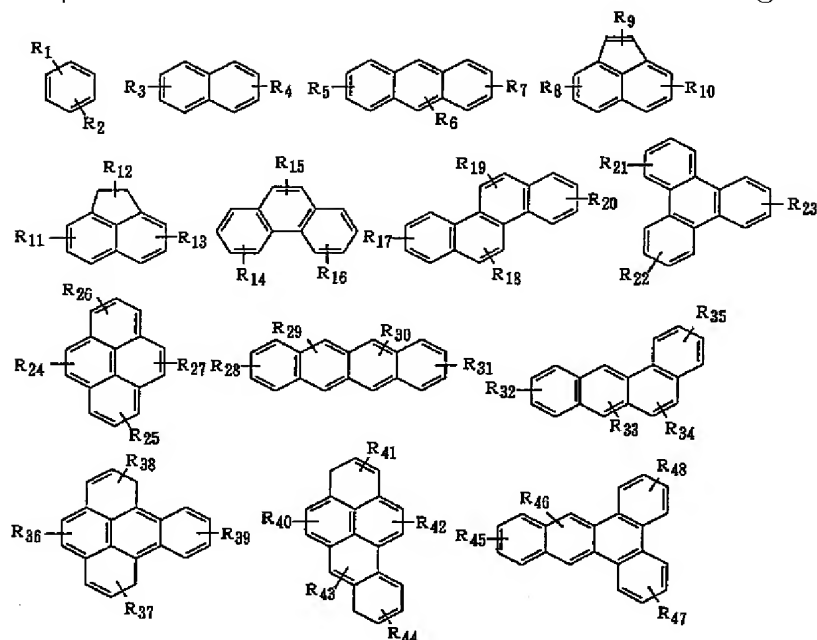
【化25】



(ただし、Ra, Rb及びRcはそれぞれ独立的にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、下記式(化26)、

【0009】

【化26】



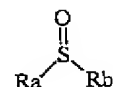
又はベンジル基で、 $R_1 \sim R_{48}$ は独立的に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アリーール基、ベンジル基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、エステル基、アルデヒド基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、フェノキシ基、チオフェノキシ基又はニトリル基で、 n は0～20の整数である。)次に本発明のフォトレジスト用添加剤は、前記本発明のスルホニウム塩を、フォトレジスト組成物のポリマ重合時の光酸開始剤(photoacid initiator)、ラジカル光開始剤(radical photoinitiator)、または有機化合物の保護基を離脱させる光酸発生剤(photoacid generator)とすることを特徴とする。前記本発明のスルホニウム塩をフォトレジスト用添加剤として使用する際には、フォトレジスト用ポリマーに対して、0.5～10重量%使用するのが好ましい。

【0010】前記本発明のスルホニウム塩を得るための*

20*製造方法は、下記式(化27)で示されるスルホキシド化合物と、下記式(化28)で示される芳香族化合物、及び下記式(化29)で示される無水パーフルオロアルカンスルホン酸を反応させて、下記式(化30)で示されるスルホニウム塩を製造する。

【0011】

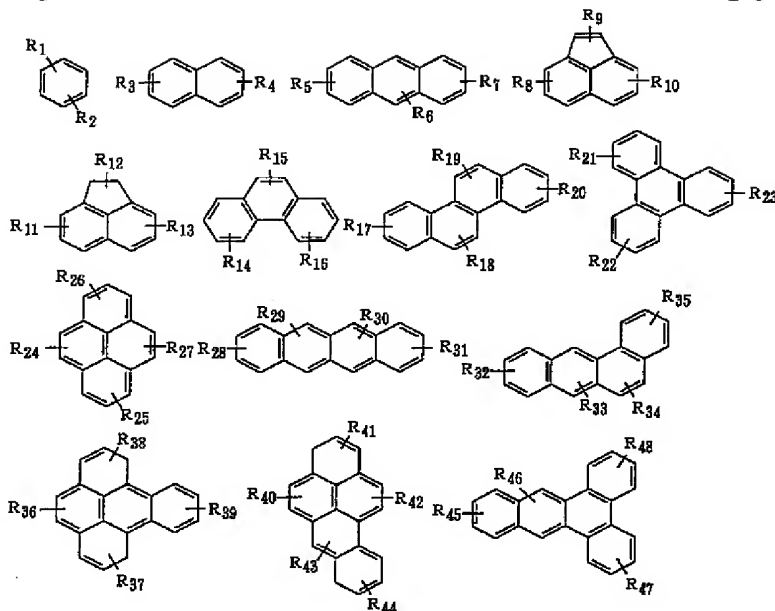
【化27】



30 (ただし、 R_a 及び R_b はそれぞれ独立的にアルキル基、シクロアルキル基、アリーール基、アリール基、芳香族基又はベンジル基を示す。)

【0012】

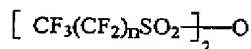
【化28】



(ただし、 $R_1 \sim R_{48}$ は独立的に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリル基、アリール基、ベンジル基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、エステル基、アルデヒド基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、フェノキシ基、チオフェノキシ基又はニトリル基である。)

【0013】

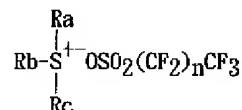
【化29】



(ただし、 n は0~20の整数である。)

* 【0014】

20 【化30】

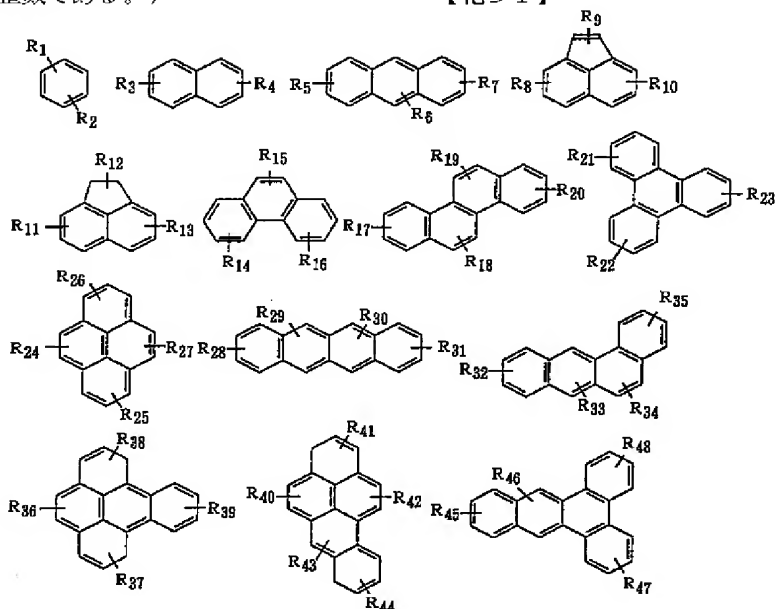


(ただし、 Ra 、 Rb 及び Rc はそれぞれ独立的にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリル基、下記式

(化31)、

【0015】

* 【化31】



又はベンジル基で、 $R_1 \sim R_{48}$ は独立的に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリル基、アリール基、ベンジル基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、エステル基、アルデヒド基、アルコキシ基、

※チオアルコキシ基、フェノキシ基、チオフェノキシ基又はニトリル基で、 n は0~20の整数である。)

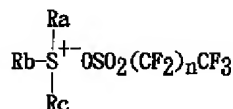
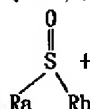
【0016】

【発明の実施の形態】本発明によるスルホニウムの製造

1 1

方法は、スルホキシド化合物と芳香族化合物を溶媒に溶かした後攪拌しながら、無水パーフルオロアルカンスルホン酸を添加して反応させる1段階の反応である。

【0017】本発明のスルホニウム塩を得るための製造*



前記式(化32)でRa,Rb,Rc,及びnは、前記式(化30)で説明したとおりである。

【0019】本発明で用いられた前記式(化25)で示されるスルホキシド化合物は、定義されたようにアルキルスルホキシド、アリールスルホキシド、アルキルアリールスルホキシド、アリルスルホキシド、アルキルアリルスルホキシド、アリールアリルスルホキシドなどの通常のスルホキシド化合物であれば、どれでも使用できる。

【0020】しかし、ジアルキルスルホキシドはアリールスルホキシドと比べ反応性がやや低いという点がある。又、スルホキシド化合物内の作用基(functional group)に拘わらずに高収率で得られる。その作用基に対し例えばエステル基、チオエステル基、エーテル基、チオエーテル基、アルコール基、アミド基、ケトン基、アルデヒド基、ハロゲン基などがある。

【0021】前記式(化28)で示される芳香族化合物も、作用基の種類にかかわらずに高い収率で得られる。通常知られているパラ(para)指向的の作用基が存在する場合は、パラ指向の生成物が多く得られる。

【0022】反応温度が高くなると、それに従ってパラ指向性は少し落ちる。例えば、フェニルスルホキシド(phenyl sulfoxide)、トルエン、及び無水トリフルオロメタンスルホン酸(trifluoromethanesulfonic anhydride)を0℃以下で反応させると、パラ指向体のトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-フェニルメチル)スルホニウムだけが生成される。一方、常温以上で反応を進行させると、オルソ指向体のトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(2-メチルフェニル)スルホニウムが少量生成される。

【0023】前記式(化28)で示される芳香族化合物の使用量は、前記式(化27)で示されるスルホキシド化合物1当量に対し1~100当量が好ましく、さらに1~10当量が好ましく、とくに好ましくは1~1.5当量が適切である。

【0024】一方、前記式(化29)で表示される無水パーフルオロアルカンスルホン酸は、通常の化合物の全てが使用できるが、具体的には無水トリフルオロメタンスルホン酸が例として挙げられる。

【0025】このような無水パーフルオロアルカンスルホン酸の使用量は、前記式(化27)で示されるスルホ※

1 2

*方法は、下記式(化32)で表示される。

【0018】

【化32】

※キシド化合物に対し1~5当量であり、好ましくは1~10 1.5当量である。

【0026】このような化合物を用いてスルホニウム塩を製造するにおいて、反応溶媒としてはとくに限定されないが、ジクロロメタン、クロロホルム、カーボンテトラクロライド(四塩化炭素)、アセトニトリル、エチルアセテート、エチルエーテル、ジオキサンなどを用いることができ、好ましくはジクロロメタンのようなハロアルカン(halo-alkane)化合物が適切である。

【0027】本発明の場合、前記式(化28)で示される芳香族化合物を反応溶媒としても使用できる。つまり、前記式(化28)で示される芳香族化合物は、反応物である共に反応溶媒としても使用できる。しかし、場合によっては溶媒を使用しなくてもよい。

【0028】そして、スルホニウム塩の製造は-80℃~100℃の温度範囲で実施するのが好ましい。もし反応温度が高すぎれば副生成物が生成されて収率を低下させる要因となる。場合によっては反応温度が高くなるに従いパラ指向体とオルソ指向体が混合物として得られる。

【0029】このような本発明のスルホニウム塩の製造方法は、従来の製造方法とは異なって、アルキルスルホキシドを用いてスルホニウム塩が合成でき、又スルホニウム塩にハロゲン原子の置換された化合物及びエステル基の置換された化合物を自由に製造できるという利点がある。既存の方法ではグリニャール試薬を用いるためこのようなスルホニウム塩を合成することが殆んど不可能であった。

【0030】このようなスルホニウム塩を光酸発生剤として、基本樹脂と若干の添加物を加えてフォトレジスト組成物を製造し、パターン形成を見ると、既存のスルホニウム塩と比べて良好なフォトレジストパターンが得られる。もちろん本発明のスルホニウム塩は、ポリマ重合時に光酸開始剤又はラジカル光開始剤、及び有機化合物の保護基を離脱させる反応の触媒としても有用である。

【0031】

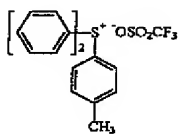
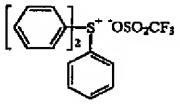
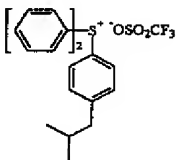
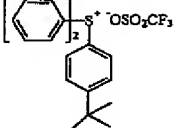
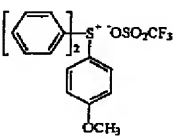
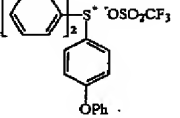
【実施例】本発明を以下の実施例で具体的に説明する。しかし、本発明はこれら実施例に限定されない。次の実施例を通して得たスルホニウム塩は次の表1~3に示すとおりである。

【0032】

【表1】

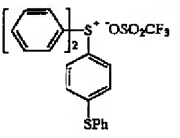
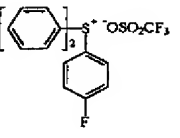
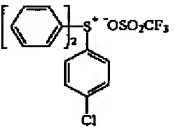
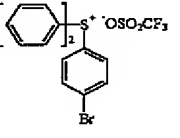
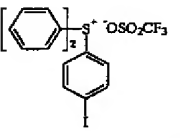
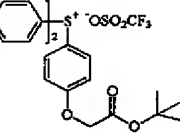
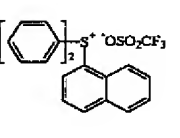
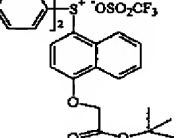
13

14

実施例	化学式	融点 (m.p. °C)	実施例	化学式	融点 (m.p. °C)
2		132~134	3		101~102
4		100~101	5		112~113
6		98~100	7		89~91

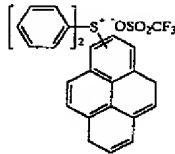
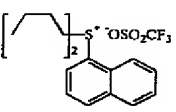
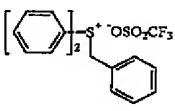
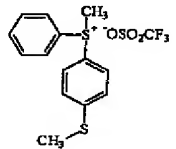
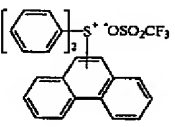
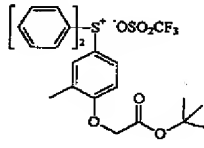
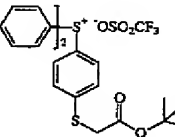
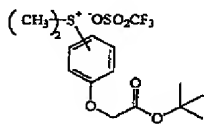
【0033】

* * 【表2】

実施例	化学式	融点 (m.p. °C)	実施例	化学式	融点 (m.p. °C)
8		81~82	9		117~118
10		111~112	11		111~112
12		151~152	13		91~92
14		132~133	15		145~146

【0034】

* * 【表3】

15			16		
実施例	化学式	融点 (m.p. °C)	実施例	化学式	融点 (m.p. °C)
16		160~163	17		103~104
18		94~95	19		76~77
20		124~126	21		Oil
22		Oil	23		Oil

【0035】

【実施例1】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(フェニルメチル)スルホニウムの製造

フェニルスルホキシド(phenyl sulfoxide) 1gをトルエン50mLに溶かした後、常温で攪拌しながら無水トリフルオロメタンスルホン酸(triflic anhydride) 1.48gを徐々に添加した。その後1時間の間攪拌した。

【0036】次いで、前記反応混合物に入れたスルホニウム塩を蒸留水を用いて抽出した後、溶媒であると共に反応物のトルエンを除去した。蒸留水を用いて抽出されたスルホニウム塩は、ジクロロメタンを用いて有機層に再び抽出された後、抽出溶媒のジクロロメタンを減圧蒸留で除去した。溶媒が完全に除去されると粘性の大きいオイル相が得られた。このようにして得られたオイル相をジクロロメタンに完全に溶かした後、エーテルを徐々に添加して白い沈澱物を得た。

【0037】最後に、白い沈澱物をろ過乾燥して白い固体のスルホニウム塩2.06g(収率:96%)を得た。

【0038】前記のようにして得られた混合物を¹H-NMRと¹³C-NMRで分析した結果、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(2-フェニルメチル)スルホニウムとトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-フェニルメチル)スルホニウムが18/32で構成されていることがわかった。

【0039】

【実施例2】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-フェニルメチル)スルホニウムの製造

* フェニルスルホキシド1gとトルエン0.51gをジクロロメタン50mLに溶かした後、-78°Cで攪拌しながら無水トリフルオロメタンスルホン酸1.48gを徐々に添加した。添加後の30分間同じ温度で攪拌し、徐々に常温まで昇温させた。その後、反応混合物を蒸留水で洗浄した。洗浄された有機層の有機溶媒を真空乾燥を通じて完全に除去して粘性の大きいオイル相を得た。前記のオイル相をジクロロメタンに完全に溶かした後、エーテルを徐々に添加して白い沈澱物を得た。この沈澱物をろ過乾燥して白い固体のトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-フェニルメチル)スルホニウム2.01g(収率:94%)を得た。その構造は前記表1に示したとおりである。

【0040】

【実施例3】トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにベンゼン0.43gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム1.89g(収率:96%)を得た。その構造は前記表1に示したとおりである。

【0041】

【実施例4】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-イソブチルフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにイソブチルベンゼン0.74gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-イソブチルフェニル)スルホニウム2.13g

(収率:91%)を得た。その構造は前記表1に示したとおりである。

【0042】

【実施例5】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにtert-ブチルベンゼン0.74gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム2.25g(収率:96%)を得た。その構造は前記表1に示したとおりである。

【0043】

【実施例6】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-メトキシフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにアニソール(anisole)0.59gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-メトキシフェニル)スルホニウム1.19g(収率:90%)を得た。その構造は前記表1に示したとおりである。

【0044】

【実施例7】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-フェノキシフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウムを製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにフェニルエーテル0.94gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-フェノキシフェニル)スルホニウム2.37g(収率:94%)を得た。その構造は前記表1に示したとおりである。

【0045】

【実施例8】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-フェニルスルファニルフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにフェニルスルフィド(sulfide)1.02gを用いてトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-フェニルスルファニルフェニル)スルホニウム2.53g(収率:97%)を得た。その構造は前記表2に示したとおりである。

【0046】

【実施例9】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-フルオロフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにフルオロベンゼン0.53gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-フルオロフェニル)スルホニウム1.85g(収率:86%)を得た。その構造は前記表2に示したとおりである。

【0047】

【実施例10】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル

ル(4-クロロフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにクロロベンゼン0.62gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-クロロフェニル)スルホニウム2.03g(収率:93%)を得た。その構造は前記表2に示したとおりである。

【0048】

【実施例11】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-ブロモフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにブロモベンゼン0.86gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-ブロモフェニル)スルホニウム2.40g(収率:98%)を得た。その構造は前記表2に示したとおりである。

【0049】

【実施例12】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-ヨードフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにヨードベンゼン1.12gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-ヨードフェニル)スルホニウム2.21g(収率:82%)を得た。その構造は前記表2に示したとおりである。

【0050】

【実施例13】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-tert-ブトキシカルボメトキシフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにtert-ブチルフェノキシアセテート(butyl phenoxyacetate)1.15gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-tert-ブチルアセトキシフェニル)スルホニウム2.36g(収率:87%)を得た。その構造は前記表2に示したとおりである。

【0051】

【実施例14】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(ナフタレン-1-イル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにナフタレン0.70gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(ナフタレン-1-イル)スルホニウム2.29g(収率:99%)を得た。その構造は前記表2に示したとおりである。

【0052】

【実施例15】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-tert-ブトキシカルボメトキシナフタレン-1-イル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにtert-ブチル1-ナフチルオキシアセテート1.42gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-tert-ブトキシカルボメトキシナフタレン-1-イル)スルホニウム2.40g(収率:81%)を得た。その構造は前記表2に示したとおりである。

%)を得た。その構造は前記表2に示したとおりである。

【0053】

【実施例16】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(ピレニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにピレン(pyrene)1.11gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(ピレニル)スルホニウム1.37g(収率:51%)を得た。その構造は前記表3に示したとおりである。

【0054】

【実施例17】トリフルオロメタンスルホン酸ジブチル(ナフタレン-1-イル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにナフタレン0.70gを用い、フェニルスルホキシド1gの代わりにブチルスルホキシド0.81gを用いてトリフルオロメタンスルホン酸ジブチル(ナフタレン-1-イル)スルホニウム1.65g(収率:78%)を得た。その構造は前記表3に示したとおりである。

【0055】

【実施例18】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(ベンジル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにベンゼン0.43gを用い、フェニルスルホキシド1gの代わりにベンジルフェニルスルホキシド1.08gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジブチル(ベンジル)スルホニウム1.83g(収率:86%)を得た。その構造は前記表3に示したとおりである。

【0056】

【実施例19】トリフルオロメタンスルホン酸メチル(フェニル)(4-スルファニルフェニルメチル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにチオアニソール(thioanisole)0.68gを用い、フェニルスルホキシド1gの代わりにフェニルスルホキシドメチル0.70gを用いたこと以外には、実施例2と同様な方法によりトリフルオロメタンスルホン酸メチル(フェニル)(4-スルファニルフェニルメチル)スルホニウム1.56g(収率:79%)を得た。その構造は前記表3に示したとおりである。

【0057】

【実施例20】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(フェナントレニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにフェナントレン(phenanthrene)0.98gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(フェナントレニル)スルホニウム1.66g(収率:65%)を得た。その構造は前記表3に示したとおりである。

【0058】

【実施例21】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-tert-ブトキシカルボメトキシ-3-メチルフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにtert-ブチル 2-トリルオキシアセテート(tert-butyl 2-tolyloxyacetate)1.22gを用いて、オイル相のトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-tert-ブトキシカルボメトキシ-3-フェニルメチル)スルホニウム2.34g(収率:84%)を得た。その構造は前記表3に示したとおりである。

【0059】

【実施例22】トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-tert-ブトキシカルボチオメトキシフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにtert-ブチルフェニルスルファニルアセテート(tert-butyl phenylsulfonylacetate)1.23gを用いて、オイル相のトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニル(4-tert-ブトキシカルボチオメトキシフェニル)スルホニウム2.29g(収率:82%)を得た。その構造は前記表3に示すとおりである。

【0060】

【実施例23】トリフルオロメタンスルホン酸ジメチル(tert-ブトキシカルボメトキシフェニル)スルホニウムの製造

前記実施例2と同様な方法によりスルホニウム塩を製造した。但し、トルエン0.51gの代わりにtert-ブチルフェノキシアセテート1.15gとフェニルスルホキシド1gの代わりにメチルスルホキシド0.39gを用いて、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチル(tert-ブトキシカルボメトキシフェニル)スルホニウム1.48g(収率:72%)を得た。その構造は前記表3に示すとおりである。

【0061】

【比較例1】トリフェニルスルホニウムトリフレート

の製造

(I)トリフェニルスルホニウムブロマイドの製造
 ブロモベンゼン47gとマグネシウム7gを用いてフェニルマグネシウムブロマイドを無水エーテルで製造した。エーテルを除去した後、ベンゼン50mLとヘプタン100mLを反応器に加え、80℃まで昇温させた。ジフェニルスルホキシド12.1gをベンゼン75mLに溶かした後、この溶液をフェニルマグネシウムブロマイドを入れてある溶液に徐々に加えた。このとき反応物の温度は8℃に維持しながら加え、添加完了後の3時間の間、同一温度で攪拌した。その後、常温に冷却させた。25%HBr水溶液200mLを反応器に徐々に添加した後、水溶液層を分離し、有機層を5%HBr水溶液30mLを用いて2回に亘って抽出した。抽出した水溶液を集めた後、250mLのジクロロメタンとして抽出した。この抽出されたジクロロメタン層は無水マ

21

グネシウムスルファートで乾燥した後、溶媒を真空乾燥で除去した。残ったオイル相の化合物をジクロロメタンとエーテルを用いて再結晶し、乾燥して10.8g(収率:52%)のトリフェニルスルホニウムブロマイドを得た。

(II)トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウムの製造

前記(I)で得たトリフェニルスルホニウムブロマイド25.6gをジクロロメタン200mLに溶かした後、トリフルオロメタンスルホン酸6.8mLを添加した。前記溶液を2時間加熱して副生成物のHBrを除去した後、常温で冷却した。この溶液を50mLの水と飽和されたNaHCO₃水溶液で洗浄し、有機層を分離した後、無水マグネシウムスルファートで乾燥しジクロロメタンを除去した。このとき生成された固体化合物をエチルアセテートを用いて再結晶すると25.6g(収率:83%)のトリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウムを得た。

【0062】

【比較例2】トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウムの製造

フェニルスルホキシド2.0gを20mLのジクロロメタンに溶かした後、-78℃で冷却させ、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル2.3mLを5分以上徐々に添加した。同一温度で10分間攪拌した後、徐々に昇温させて0℃で30分間攪拌した。前記溶液を再度-78℃で冷却させた後、2.0Mのフェニルマグネシウムブロマイドのテトラヒドロフラン溶液10mLを徐々に添加した。同一温度で30分間攪拌した後、0℃で30分間攪拌した。反応物を3%のトリフルオロメタンスルホン酸30mLの水溶液として反応

22

を終結させた。エーテル200mLで反応物を希釈させた後トリフルオロメタンスルホン酸水溶液30mLで2度抽出した。この抽出された水溶液はクロロホルム30mLで3度抽出した後、有機層を集めた、その後、無水Na₂SO₄で乾燥させろ過して溶媒を除去した。このとき、1.9g(収率:50%)の白い固体のトリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウムを得た。

【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ポリマ重合時、光酸開始剤又はラジカル剤及び有機化合物の保護基を離脱させる光酸発生剤、特に半導体材料に用いられる化学増幅形フォトレジストにおいて、光酸発生剤として有用である新規なスルホニウム塩及びこれを用いたフォトレジスト用添加剤を提供できる。

【0064】また本発明による無水パーフルオロアルカンスルホン酸を用いて1段階反応としてスルホキシド(sulfoxide)化合物と芳香族化合物を反応させてスルホニウム塩を製造する場合、従来のグリニャード試薬を用いて2段階反応を通じてスルホニウム塩を合成する場合において発生される問題点を解決することにより、従来の方法としては製造できない新しいスルホニウム塩を高収率で製造することができる。さらに本発明方法を用いれば、公知のスルホニウム塩も高収率で製造することができる。また、得られたスルホニウム塩をポリマ重合時に光酸開始剤又はラジカル光開始剤、及び有機化合物の保護基を離脱させる光酸発生剤、特に半導体材料に用いられる化学増幅形フォトレジストにおいて光酸発生剤として有用に使用し得るという効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 セオ ドングチュル
大韓民国、テージョーンシ、ユサンーグ、
シンスンードン、ダーリム デュレ アパ
ート #101-907

(72)発明者 バク スンイ
大韓民国、テージョーンシ、ユサンーグ、
チュンミンードン、チュング ナレ アパ
ート #110-1301

(72)発明者 キム セオングウ
大韓民国、テージョーンシ、ユサンーグ、
シンスンードン、ダーリム デュレ アパ
ート #101-1304